



JP2000113877

Biblio

esp@cenet

**LITHIUM SECONDARY BATTERY**

Patent Number: JP2000113877
Publication date: 2000-04-21
Inventor(s): TAKEUCHI SEIJI; HONBOU HIDETOSHI; KANEDA JUNYA; MURANAKA TADASHI
Applicant(s):: HITACHI LTD
Requested Patent: ☐ JP2000113877 (JP00113877)
Application Number: JP19980285449 19981007
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/02 ; H01M4/58 ; H01M4/62 ; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents: JP3055892B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery having the high capacity, excellent in charging and discharging cycle characteristics, and having the small quantity metal used by making a negative electrode of a mixed system of a conductive auxiliary material of carbon grains having metal for making alloy with lithium and graphite capable of being intercalated and de-intercalated, and making the grain diameter of carbon grains having metallic particles, smaller than the grain diameter of graphite.

SOLUTION: A negative electrode is preferably a mixed system of a conductive auxiliary material of carbon grains having metal for forming alloy with lithium and amorphous carbon, and metal in the conductive auxiliary material is selected from Al, Sb, B, Ba, Bi, Cd, Ca, Ga, In, Ir, Pd, Pb, Hg, Si, Ag, Sr, Te, Ti and Sn. It is desirable that the specific surface area of the carbon grain is in the range of 1 to 1000 m²/g and that the grain diameter of metallic particles is 500 nm or less. Therefore, the service capacity is increased, electric conductivity is improved, the output density is increased, cycle characteristics are improved, and heat radiation property is improved.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-113877
(P2000-113877A)

(43) 公開日 平成12年4月21日 (2000. 4. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 2 9
4/58		4/58	
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-285449

(22) 出願日 平成10年10月7日 (1998. 10. 7)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 武内 潜士

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 本俣 英利

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外2名)

最終頁に続く

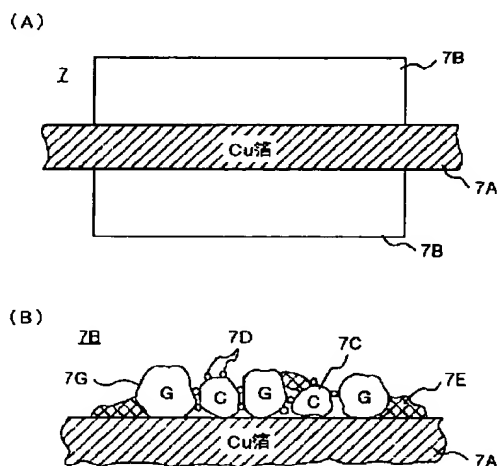
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高放電容量で充放電サイクル特性の優れ、且つ金属使用量の少ないチウム二電池を得ることにある。

【解決手段】 本発明のリチウム電池に使用した負荷は、導電部材に混合層を被覆し、混合層にLiイオンをインターカレート、デインターカレートできる黒鉛或いは非晶質炭素と、Liと合金を形成する導電助材を用いて、金属量が負荷活物質当り1重量(%)以上として構成する。

図 3



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極および負極と、正負両極間に介在するセパレータと、正負両極及びセパレータを浸漬する電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記負極は、リチウム原子1に対し7以下の原子比で合金を形成する金属を担持した炭素粒子が導電助材であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 正極および負極と、正負両極間に介在するセパレータと、正負両極及びセパレータを浸漬する電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記負極は、リチウム原子1に対し7以下の原子比で合金を形成する金属を担持した炭素粒子の導電助材としLiイオンをインターカレート、デインターカレートできる黒鉛との混合系であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 前記負極は、リチウム原子1に対し7以下の原子比で合金を形成する金属を担持した炭素粒子導電助材と非晶質炭素との混合系であることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 請求項1又は2において、導電助材に担持する金属はAl, Sb, B, Ba, Bi, Cd, C, Ga, In, Ir, Pd, Pb, Hg, Si, Ag, Sr, Te, Tl及びSnのうち少なくとも一種類を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項5】 前記炭素粒子の比表面積が $1 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、担持金属粒子の粒径が 500 nm 以下であることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記黒鉛の粒子は、X線回折法による面間隔($d002$)が $0.3354 \sim 0.3369 \text{ nm}$ で、C軸方向の結晶の大きさ(L_c)が 30 nm 以上で、かつ比表面積が $0.1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記負極は、リチウム原子1に対し7以下の原子比で合金を形成する金属を担持した炭素粒子導電助材と非晶質炭素粒子との混合系を集電体に保持させてなり、前記非晶質炭素粒子は、X線回折法による面間隔($d002$)が 0.337 nm 以上であることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 請求項1ないし3いずれか1項記載の負極と正極及び電解液を組み合わせた単電池において、正極材は LiXO_2 又は LiX_2O (X はCo, Ni, Mnなどの遷移金属の一種又は複数種)であり、 LiMn_2O_4 組成比はストイキオ組成に対してLiが過剰であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項9】 請求項8において、電解液層はポリビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレン等のコーポリマー電解質であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項10】 正極と負極との間にセパレータを介在し、正負両極及びセパレータを電解液で浸漬するリチウ

ム二次電池において、前記負極は導電部材に混合層を被覆し、Liイオンをインターカレート、デインターカレートできる黒鉛と、Liと合金を形成する金属粒子を有する炭素粒子とから成り、この混合層中の金属粒子量は1重量(%)以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項11】 上記混合層中のLiと合金を形成する金属粒子量は1~5重量(%)有することを特徴とする請求項10記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 金属粒子を担持した炭素粒子の粒径を黒鉛の粒径より小さいもので構成することを特徴とする請求項10記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、放電容量、出力密度が大であってサイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極に関する。特にリチウム原子1に対し7以下の原子比で合金を形成する金属を担持した炭素粒子を導電助材としLiイオンをインターカレート、デインターカレートできる黒鉛粒子及び非晶質炭素との混合系を集電体に保持させてなり、これを負極に用いた電池の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池の負極として、従来は(Li)金属及びLi-Al, Li-Pb等の合金が用いられてきたが、これらの電池は、樹脂状リチウムの析出による正負両極の短絡やサイクル寿命が短く、エネルギー密度が低いという欠点があった。最近ではこれらの問題点を解決するため炭素材を負極に用いる研究が活発である。この種の負極は、例えば特開平5-299073号公報、特開平2-121258号公報に開示されている。

【0003】特開平5-299073号公報での構成は、芯を形成する高結晶炭素粒子の表面をVII族の金属元素を含む膜で被覆し、さらにその上を炭素が被覆することよりなる炭素複合体を電極材料としており、これによって表面乱層構造を有する炭素材料がリチウムのインターカレーションを助けると同時に、電極の表面積が大きいために充放電容量および充放電速度が著しく向上したとしている。

【0004】一方、特開平2-121258号公報では、六方晶で $H/C < 0.15$ 、面間隔 $> 0.337 \text{ nm}$ およびC軸方向の結晶子の大きさ $L_c < 15 \text{ nm}$ である炭素物質とLiと合金可能な金属との混合物とすることにより、充放電サイクル寿命が長く、大電流における充放電特性も良好であるとしている。

【0005】しかし、いずれにおいても、負極炭素材の合成の難しさや炭素の理論容量が引き出されておらず、出力密度が未だ十分とは言えなかった。更には、金属担持炭素は金属の価格によってはコストが高いと言う問題

10

20

30

40

50

があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前述したごとく、炭素材及び複合材を負極として用いた場合、炭素の理論容量を引き出せないことや電極製造の難しさやコストの面で問題がある。

【0007】本発明の目的は、リチウムと合金可能な金属の微細粒子を担持した炭素粒子を導電助材として負極に用いることにより、高容量で充放電サイクル特性が優れ、且つ金属使用量の少ないリチウム二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述の問題点を解決するため種々検討した結果、以下に述べる知見を基に本発明を完成するに至った。

【0009】図5は、従来型負極と本発明の改良型負極のサイクル特性B1'とA1'の測定結果を示す。用いた炭素は高純度化処理をした天然黒鉛であり、粒径は約11 μ mである。この炭素に結着剤としてポリフッ化ビニリデン（以下PVDFと略記する）をN-メチルピロリドン（以下NMPと略記する）に溶解した溶液を用い、炭素とPVDFが90:10の重量比になるようにしたペーストを集電体である厚さ20 μ mの銅箔に塗布した。

【0010】改良型負極は以下の手順で作成した。高純度化処理をした天然黒鉛（粒径11 μ m）の9.0gを25mlのエチルアルコールを含む水450mlに懸濁させる。これを約60℃に加熱し、強攪拌しながら1.73gの硝酸銀（AgNO₃）を溶解させる。これに0.5重量%のテトラヒドロホウ酸ナトリウム（NaBH₄）水溶液をマイクロチューブポンプで滴下し、約4時間以上かけて還元反応を完結させる。その後、濾過・水洗して300℃で6時間真空乾燥した。

【0011】得られた粉末Aの担持量は、化学分析によれば、仕込み組成の10.0重量%に対して、9.9重量%と良好な担持量であった。また、X線回折によりAgの存在状態を調べたところ金属状態の銀の回折線のみが検出された。次にエネルギー分散型電子プローブマイクロアナリシスにより、Agの分散状態を観察したところ、Ag粒子は黒鉛粒子の前面に分布しており、黒鉛粒子の端面部に若干濃縮していた。さらに透過型電子顕微鏡でAg粒子の大きさを観察したところ、数100nm以下の粒子がほぼ均一に分散していた。この炭素材を前述と同様の方法でCu箔に塗布した。

【0012】両者を風乾後、80℃で2時間真空乾燥し、0.5ton/cm²の圧力で成形したのち、さらに120℃で3時間真空乾燥し、それぞれ負極とした。これら負極の一つを、セパレータであるポリエチレン製微孔膜を間に挟んで、リチウム金属の対極と組合わせ、電解液として1M LiPF₆/エチレンカーボネート

ージメチルカーボネート（以下EC-DMCと略記する）、参照極としてリチウム金属を用いた試験セルを組み立てた。従来型負極、改良型負極についてそれぞれ、この試験セルを用いて、充放電速度はカーボン1g当たり120mA、充放電の電位幅：0.01~1.0Vでサイクル試験を行った。

【0013】試験の結果は、図5から明らかなように従来型負極を用いた場合は、サイクル毎に放電容量は低下し、約500サイクル後には放電容量は初期容量の約60%まで低下した。一方、改良型負極2を用いた場合、初期の放電容量はAgとLiの合金化容量が加わるため炭素のみの負極に対し約30mAh/cm²大きく、寿命的には500サイクル後においても低下率は4.5（%）と非常に小さく改良型負極の効果が見られた。このサイクル特性の改善は、炭素の粒子間の集電効果が充放電の繰り返しによる体積変化などに起因する電極の膨れのために低下するのを金属担持炭素負極によって抑制できたからと考えられる。

【0014】以上の結果から負極合剤層の集電性を高めることは、放電容量やサイクル特性の向上に重要な因子であり、金属の微細粒子を炭素上に担持することにより、リチウムとの合金化容量が利用できる、又炭素粒子間に金属を介在させることによる電気伝導度や熱伝導度の向上などが期待できるという機能をもたらすことを見出した。

【0015】本発明の要旨をいかに記述する。すなわち、第1の発明は、一対の正極および負極と、正負両極間に介在するセパレータと、正負両極及びセパレータを浸漬する電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記負極は、リチウム原子1に対し7以下の原子比で合金を形成する金属を担持した炭素粒子が導電助材であることを特徴とするリチウム二次電池。

【0016】第2の発明は、一対の正極および負極と、正負両極間に介在するセパレータと、正負両極及びセパレータを浸漬する電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記負極は、リチウム原子1に対し7以下の原子比で合金を形成する金属を担持した炭素粒子導電助材とLiイオンをインターカレート、デインターカレートできる黒鉛との混合系であることを特徴とするリチウム二次電池。

【0017】第3の発明は、負極は、リチウム原子1に対し7以下の原子比で合金を形成する金属を担持した炭素粒子導電助材と非晶質炭素との混合系であることを特徴とするリチウム二次電池。

【0018】第4の発明は、導電助材に担持する金属はAl, Sb, B, Ba, Bi, Cd, Ca, Ga, In, Ir, Pd, Pb, Hg, Si, Ag, Sr, Te, Tl及びSnのうち少なくとも一種類を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【0019】第5の発明は、前記炭素粒子の比表面積が

1~1000 $\mu\text{m}_z/\text{g}$ であり、担持金属粒子の粒径が500nm以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

【0020】第6の発明は、負極は、リチウム原子1に対し7以下の原子比で合金を形成する金属を担持した炭素粒子導電助材とLiイオンをインターカレート、デインターカレートできる黒鉛粒子との混合系を集電体に保持させてなり、前記黒鉛粒子は、X線回折法による面間隔(d002)が0.3354~0.3369nmで、C軸方向の結晶の大きさ(Lc)が30nm以上で、かつ比表面積が0.1~30 m_z/g であることを特徴とするリチウム二次電池。

【0021】第7の発明は、負極は、リチウム原子1に対し7以下の原子比で合金を形成する金属を担持した炭素粒子導電助材と非晶質炭素粒子との混合系を集電体に保持させてなり、前記非晶質炭素粒子は、X線回折法による面間隔(d002)が0.337nm以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【0022】第8の発明は、負極と正極及び電解液を組み合わせた単電池において、正極材はLiXO₂又はLiX₂O、(XはCo, Ni, Mnなどの遷移金属の一種又は複数種)であり、その組成比はストイキオ組成に対してLiが過剰であることを特徴とするリチウム二次電池。

【0023】第9の発明は、電解液層はポリビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレン等のコーポリマー電解質であることを特徴とするリチウム二次電池。

【0024】第10の発明は、正極と負極との間にセパレータを介し、正負両極及びセパレータを電解液で浸漬するリチウム二次電池において、前記負極は導電部材に混合層を被覆し、Liイオンをインターカレート、デインターカレートできる黒鉛と、Liと合金を形成する金属粒子を有する炭素粒子とから成り、この混合層中の金属粒子量は1重量(%)以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【0025】第11の発明は、上記混合層中のLiと合金を形成する金属粒子量は1~5重量(%)有することを特徴とする請求項10記載のリチウム二次電池。

【0026】第12の発明は、金属粒子を担持した炭素粒子の粒径を黒鉛の粒径より小さいもので構成することを特徴とする請求項10記載のリチウム二次電池。

【0027】本発明の導電助材としての金属を担持する炭素は、高比表面積を有する非晶質炭素、Liイオンをインターカレート、デインターカレートできる黒鉛としては、高結晶性炭素粒子、例えば天然黒鉛、石油コークス或いは石炭ピッチコークス等から得られる易黒鉛化材料を2500℃以上の高温で熱処理して得られる。これら非晶質炭素及び黒鉛の平均粒径は50 μm 以下、好ましくは0.1~20 μm が好適である。又形状は、球形、塊状、鱗片状、繊維状あるいはそれらの粉碎品であ

って良い。

【0028】次に担持金属としては、Al, Sb, B, Ba, Bi, Cd, Ca, Ga, In, Ir, Pd, Pb, Hg, Si, Ag, Sr, Te, Tl及びSnのうち少なくとも一種が選択されるが、以下の条件を満たす元素が好ましい。

【0029】(1)リチウム含有量が多い合金組成、

(2)原子量が比較的小さく、密度が比較的大きい

(3)還元が容易、(4)リチウム合金の酸化還元電位が低い(5)廃棄上の問題が少ない、(6)比較的安価である。

【0030】金属の担持方法としては、蒸着法、スパッタリング法、湿式還元法、電気化学還元法、メッキ法、及び気相還元ガス処理法等の方法があるが、用いる金属種に対応して最適な担持法を適用すれば良い。又金属の担持量としては、10~50wt(%)好ましくは10~30wt(%)が最適である。更に担持された金属の粒径は、充放電におけるリチウム合金の析出・溶解速度を考慮したとき金属粒子はできるだけ小さく、又合金化の体積変化にともなう金属粒子の崩壊を考えると微粒子の方が長寿命化に有利であることが予想され、これらを満たす条件としては500nm以下が望ましい。

【0031】以上で得られた金属担持炭素粒子とLiイオンをインターカレート、デインターカレートできる黒鉛を用いて負極を作成するが、この場合に結着剤を用いる。結着剤としては、例えばEPDM(エチレンプロピレンターポリマー)、PVDF、ポリテトラフルオロエチレン等電解液と反応しないものであれば、特に限定されない。結着剤の配合量は、カーボンに対し1~30wt(%)、好ましくは、5~15wt(%)が好適である。前述の合剤を用いた負極形状としては、シート状、フィルム状、金属箔上にフィルム状或いは発泡金属に充填するなどして電池形状に適応させることが可能である。合剤層厚みは、10~200 μm の範囲が望ましい。

【0032】このようにして得られた負極は、通常用いられる正極、セパレータおよび電解液と組み合わせることにより最適なリチウム二次電池とすることができる。正極に用いる活物質としては、一般式LiXO₂又はLiX₂O、(XはCo, Ni, Mnなどの遷移金属の一種又は複数種)で表わされる複合酸化物、例えばLiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、Li(Ni_{1-x}Co_x)O₂、LiMn₂O₄などのリチウムを含有した複合酸化物及びLiMn₂O₄化合物のストイキオ組成に対して、Liが過剰のものが用いられてよく、これに導電剤のカーボンブラックや炭素および結着剤を混合したものをAl箔等の集電体に塗布して正極とする。

【0033】セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレンやポリオレフィン系の多孔質膜が用いられている。又電解液としては、プロピレンカーボネート(P

C)、エチレンカーボネート(EC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチエチルカーボネート(MEC)などの二種類以上の混合溶媒が用いられる。又電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等があり、上記溶媒に溶解したものが用いられる。又、セパレータ、電解液及び電解質の機能を兼ね備えたポリマー電解質を用いてもよい。

【0034】以上の構成によるリチウム二次電池において、炭素負極をリチウム原子1に対し7以下の原子比で合金を形成する金属を担持した炭素粒子導電助材と Li イオンをインターカレート、デインターカレートできる黒鉛及び非晶質炭素との混合系に改良することにより(1)放電容量の増大、(2)電気伝導性、(3)出力密度、(4)サイクル特性、(5)組電池における熱放散性の向上及び(6)高速充放電、(7)担持金属量の低減が可能になった。

【0035】

【発明の実施の形態】(実施例1)アセチレンブラック(比表面積: $70\text{m}^2/\text{g}$)の8.0gを20vol(%)のエチルアルコールを含む水1800mlに懸濁させる。これを約50℃に加熱し、強攪拌しながら3.15gの硝酸銀(AgNO_3)を溶解させる。これに2.0重量(%)のテトラヒドロホウ酸ナトリウム(NaBH_4)水溶液をマイクロチューブポンプで滴下し、4時間かけて還元反応を完結させる。

【0036】その後、濾過・水洗して150℃で6時間真空乾燥した。得られた粉末Aの担持量は、化学分析によれば、仕込み組成の20.0(%)重量に対して、19.8重量(%)と良好な担持量であった。また、X線

【0037】次にエネルギー分散型電子プローブマイクロアナリシスにより、Agの分散状態を観察したところ、Ag粒子はアセチレンブラックの前面に分布していた。さらに透過型電子顕微鏡でAg粒子の大きさを観察したところ、500nm以下の粒子がほぼ均一に分散していた。

【0038】(実施例2)カーボンブラック(比表面積: $600\text{m}^2/\text{g}$)の8.0gを20vol(%)のエチルアルコールを含む水1800mlに懸濁させる。これを約50℃に加熱し、強攪拌しながら3.15gの硝酸銀(AgNO_3)を溶解させる。これに2.0重量(%)のテトラヒドロホウ酸ナトリウム(NaBH_4)水溶液をマイクロチューブポンプで滴下し、4時間かけて還元反応を完結させる。

【0039】その後、濾過・水洗して150℃で6時間真空乾燥した。得られた粉末Bの担持量は、化学分析によれば、仕込み組成の20.0(%)重量に対して、19.8重量(%)と良好な担持量であった。また、X線

回折によりAgの存在状態を調べたところ金属状態の銀の回折線のみが検出された。次にエネルギー分散型電子プローブマイクロアナリシスにより、Agの分散状態を観察したところ、Ag粒子は黒鉛粒子の前面に分布していた。さらに透過型電子顕微鏡でAg粒子の大きさを観察したところ、500nm以下の粒子がほぼ均一に分散していた。

【0040】(実施例3)上記実施の形態1で得られた粉末AとX線回折法による面間隔($d(002)$)が0.336nmで、C軸方向の結晶の大きさ(L_c)が100nm、かつ比表面積が $3.2\text{m}^2/\text{g}$ の黒鉛を重量比で(1:9)に混合し、これに結着剤としてPVDFのN-メチルピロリドン溶液を用い、混合粉末とPVDFを90:10の重量比になるようにしたペーストを集電体である厚さ20 μm の銅箔に塗布、風乾後、80℃で3時間真空乾燥し、0.5ton/ cm^2 の圧力で成形した後、更に120℃で2時間真空乾燥し、負極を得た。これらの負極とポリエチレン製膜を挟んでリチウム金属の対極と組み合わせ、電解液に1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 、参照極にリチウム金属を用いた試験セルを組み立てた。充放電電流密度は、0.3~4.0mA/ cm^2 、充放電の上下限電位は、それぞれ1.0Vと0.01Vとした。

【0041】その結果を黒鉛のみの負極及び本発明よりなる黒鉛負極と比較して、図6に示した。図6において、横軸は放電電流密度、縦軸は放電容量維持率(%)で表してある。図より明らかなごとく、電流密度が1mA/ cm^2 迄は本発明と従来技術の負極において差は見られないが、1mA/ cm^2 を超えるあたりから黒鉛のみの負極を使用した従来技術の放電特性B1の容量が著しく低下するのに対し、本発明のAgを担持した炭素材と黒鉛とより成る負極を使用した放電特性A1の放電容量維持率低下の少ないことが判る。本発明負極中のAg量は活性部質量に対し2wt(%)である。ちなみに実施の形態2で得られた粉末Bも粉末Aと同様の試験を行ったところ、ほとんど同じ結果が得られた。

【0042】(実施例4)上記実施の形態1で得られた粉末AとX線回折法による面間隔($d(002)$)が0.336nmで、C軸方向の結晶の大きさ(L_c)が100nm、かつ比表面積が $3.2\text{m}^2/\text{g}$ の黒鉛を重量比で(5:95)及び(15:85)に混合し、これに結着剤としてPVDFのN-メチルピロリドン溶液を用い、混合粉末とPVDFを90:10の重量比になるようにしたペーストを集電体である厚さ20 μm の銅箔に塗布、風乾後、80℃で3時間真空乾燥し、0.5ton/ cm^2 の圧力で成形した後、更に120℃で2時間真空乾燥し、負極を得た。

【0043】これらの負極を用いて実施例3と同様の試験を行ったところ、図6とはほとんど同じ値を示した。ちなみにAg使用量は、(5:95)の場合は1wt

(%)、(15:85)では3wt(%)に相当する。
 【0044】(実施例5)上記の形態1で得られた粉末AとX線回折法による面間隔(d002)が0.382nmで、かつ比表面積が4.5m²/gの非晶質炭素を重量比で(1:9)に混合し、これに結着剤としてPVDFのN-メチルピロリドン溶液を用い、混合粉末とPVDFを90:10の重量比になるようにしたペーストを集電体である厚さ20μmの銅箔に塗布、風乾後、80℃で3時間真空乾燥し、2.0ton/cm²の圧力で成形した後、更に120℃で2時間真空乾燥し、負極を得た。

【0045】これらの負極とポリエチレン製膜を挟んでリチウム金属の対極と組み合わせ、電解液に1M LiPF₆/PC-DMC、参照極にリチウム金属を用いた試験セルを組み立てた。充放電電流密度は、0.3~4.0mA/cm²、充放電の上下限電位は、それぞれ1.5Vと0.005Vとした。又充電は4hのCCCV法で行った。比較するため、非晶質炭素のみの負極についても同様の試験を行った。その結果、実施例3と同様2mA/cm²を超えるあたりから非晶質炭素のみの負極の容量が著しく低下するのに対し、本発明により成るAg担持炭素材と非晶質炭素を混合した負極の放電容量維持率低下の少ないことが確認できた。

【0046】(実施例6)アセチレンブラック(比表面積:70 m²/g)の8.0gを20vol(%)のエチルアルコールを含む水1800mlに懸濁させる。これを約50℃に加熱し、強攪拌しながら3.8g SnCl₂・2H₂Oを2ml CH₃COOH+200ml C₂H₅OHに溶解させた溶液を添加する。これに2.0重量(%)のテトラヒドロホウ酸ナトリウム(NaBH₄)水溶液をマイクロチューブポンプで滴下し、4時間かけて還元反応を完結させる。

【0047】その後、濾過・水洗して150℃で6時間真空乾燥した。得られた粉末Cを1(%)H₂/He気流中400℃で5時間還元処理を行った。粉末Cの化学分析をしたところ、仕込み組成の20.0(%)重量に対して、19.7重量(%)と良好な担持量であった。また、X線回折によりSnの存在状態を調べたところ金属状態のSnとSnO₂に基づく微量の回折線が検出された。次にエネルギー分散型電子プローブマイクロアナリシスにより、Snの分散状態を観察したところ、Sn粒子はアセチレンブラックの前面に分布していた。さらに透過型電子顕微鏡でSn粒子の大きさを観察したところ、500nm以下の粒子がほぼ均一に分散していた。

【0048】(実施例7)上記実施の形態6で得られた粉末CとX線回折法による面間隔(d002)が0.336nmで、C軸方向の結晶の大きさ(Lc)が100nm、かつ比表面積が3.2m²/gの黒鉛を重量比で(1:9)に混合し、これに結着剤としてPVDFのN-メチルピロリドン溶液を用い、混合粉末とPVDFを

90:10の重量比になるようにしたペーストを集電体である厚さ20μmの銅箔に塗布、風乾後、80℃で3時間真空乾燥し、0.5ton/cm²の圧力で成形した後、更に120℃で2時間真空乾燥し、負極を得た。これらの負極を用いて実施例3と同様の試験を行った。その結果、電流密度が2mA/cm²における放電容量維持率は95(%)の値であった。

【0049】(実施例8)上記実施の形態6で得られた粉末CとX線回折法による面間隔(d002)が0.382nmで、かつ比表面積が4.5m²/gの非晶質炭素を重量比で(1:9)に混合し、これに結着剤としてPVDFのN-メチルピロリドン溶液を用い、混合粉末とPVDFを90:10の重量比になるようにしたペーストを集電体である厚さ20μmの銅箔に塗布、風乾後、80℃で3時間真空乾燥し、2.0ton/cm²の圧力で成形した後、更に120℃で2時間真空乾燥し、負極を得た。

【0050】これらの負極とポリエチレン製膜を挟んでリチウム金属の対極と組み合わせ、電解液に1M LiPF₆/PC-DMC、参照極にリチウム金属を用いた試験セルを組み立てた。充放電電流密度は、0.3~4.0mA/cm²、充放電の上下限電位は、それぞれ1.5Vと0.005Vとした。又充電は4hのCCCV法で行った。本発明により成るSn担持炭素材と非晶質炭素を混合した負極は、電流密度が2mA/cm²での放電容量維持率は93(%)の値であった。

【0051】(実施例9)本実施例では、実施の形態1で得られた負極と正極及び電解液と組合せた電池の構成について述べる。

【0052】正極活物質として、LiCoO₂、導電剤として人造黒鉛、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で87:9:4とした合剤スラリーを集電体であるA1箔に両面塗付し乾燥・圧延し正極を作成した。

【0053】電解液として、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)を体積比で1:2で混合した溶媒に電解質としてLiPF₆を1M/1となるように溶解して電解液を得た。

【0054】電池として、負極と前述の正極及び電解液を用いた単三型の電池を図1により説明する。

【0055】図1において、正極6及び負極7とこれら両極を隔離するポリエチレン製多孔質膜のセパレータ8、負極缶9、正極リード10、負極リード11、正極外部端子12、封口ガスケット13、絶縁板14などから構成される。

【0056】セパレータ8を介して渦巻状に捲回され正極6及び負極7は負極缶9内に収納される。正極6は正極リード10を介して正極外部端子12に接続されている。負極7は負極リード11を介して負極缶9に接続され電気エネルギーを外部に取り出せるようにしている。正極外部端子12と負極缶9との間は封口ガスケット

10

20

30

40

50

ト13に絶縁密封している。又負極缶9の底面と対応する絶縁板14は、負極缶9とセパレーター8及び正極6との間を絶縁している。尚、図2のボタン型電池と図1の電池の主構成部品は同じなので、ボタン型電池では図1の電池の主構成部品と同じ部品には同一符号を付して説明を省略する。

【0057】負極7の構成は図3(A)、(B)により説明する。導電部材例えばCu箔7Aに混合層7Bを被覆する。混合層7BはLiイオンをインターカレート、デインターカレートできる黒鉛7Gと、Liと合金を形成する金属微細粒子例えばAg7Dを担持した炭素粒子7C(以下導電助材と称する)とをバインダー7Eで混合した層より成る。バインダー7Eは黒鉛7G、Ag7D、炭素粒子7Cを結着する結着材である。

【0058】黒鉛7Gと導電助材との混合比を図4により説明する。図4はAgを1重量(%)の時には、黒鉛7Gが95重量(%)と導電助材が5重量(%)とから成り、5重量(%)のうち20重量(%)が1重量(%)のAgに相当する。又Agを5重量(%)の時には、黒鉛7Gが75重量(%)と導電助材が25重量(%)とから成り、25重量(%)のうち20重量(%)が5重量(%)のAgに相当する。

【0059】このため、図4の放電容量維持率特性から明らかなようにAgを含まない従来の特性Bでは5重量(%)以下になると、放電容量維持率が急激に低下して電池として使用できない。

【0060】しかしながら、本発明の特性Aは1重量(%)から5重量(%)の範囲内にAgを含有すれば、放電容量維持率の特性Aを90(%)に維持することが出来るが、Agが1重量(%)以下になると、放電容量維持率が急激に低下して電池として使用できない。またAgは5重量(%)以上を含有しても放電容量維持率は変わらないので、1重量(%)～5重量(%)含有するのが、一番経済的であるばかりか、また以下の効果を達成することが出来る。Agの含有量を15重量(%)以上にすると、今度はコスト高となり、経済的に成りたない。

【0061】またAg7Dを担持した炭素粒子7C(導電助材)の粒径は黒鉛7Gの粒径より小さいもので構成すると、黒鉛7Gと黒鉛7Gとの間に導電助材が浸入しやすく、充填密度(%)が高まり、粒子同志の接触点が増大し、電流経路が増える結果、例えば図6のように本発明の放電特性A1が導電助材を使用しない従来の放電特性B1に比べて放電電流密度mA/cm²が1を越えても急激に低下すること無く、大電流を流すことが出来る。

【0062】即ち、図5は本発明のリチウム2次電池の充放電を行うサイクル数(回)と放電容量(mAh/cm²)との関係を示す特性図である。本発明と従来のリチウム2次電池の負極は、本発明では上述の負極を使

用したが、従来例では黒鉛と炭素とを混合したものをを使用した。図5の試験条件として充放電速度:1C、充電終止電圧:4.2V、放電終止電圧:2.5Vとして行った。

【0063】その結果、本発明のリチウム2次電池の特性A1は従来の特性B1に比べて、サイクル数が増加しても、本発明のリチウム2次電池の特性A1はサイクル数が低下せず、300サイクルまで安定した性能が得られるのに対して、従来の特性B1はサイクル数が増加すると著しく放電容量が低下し、性能が安定しない。このため、本発明の負極を使用したリチウム2次電池を使用すれば、従来のリチウム2次電池に比べて、頻繁にリチウム2次電池を交換することなく、長期間に渡って安定した音、明かり等を楽しむことが出来るようになった。

【0064】更に、図6により放電容量維持率(%)と放電電流密度(mA/cm²)との関係を示す特性図により説明する。本発明の放電特性A1は従来の放電特性B1に比べて放電電流密度(mA/cm²)が増加しても、急激に減少することなく、大電流を流すことが出来るので、図5と同様に上述の効果を達成することが出来る。

【0065】

【発明の効果】以上のように本発明により得られた負極、すなわち炭素粒子にリチウム1原子に対し7以下の原子比で合金を形成する金属の微細粒子を担持した導電助材と黒鉛或いは非晶質炭素とを混合して負極に用いれば、炭素粒子間に金属を介在させることにより(1)電気伝導性が向上し、充放電反応の速度が向上する。

(2)放電容量が大きくなるので、電池の出力密度も当然大きくなる。(3)(1)に付随してサイクル特性も向上し、組電池における熱放散性も向上させることができる。(4)担持金属使用量を低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例として示したリチウム二次電池の側断面図。

【図2】本発明の別の実施例として示したボタン型リチウム二次電池の断面図。

【図3】(A)及び(B)は図1の負極の側断面図及び同図(A)に使用した混合層の構成図。

【図4】図1の負極に使用したAg量と放電容量との関係を示す特性図。

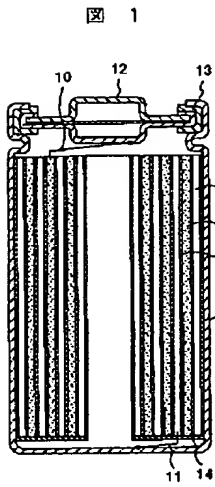
【図5】図1の放電容量とサイクル数との関係を示す特性図。

【図6】図1の放電容量と放電電流との関係を示す特性図。

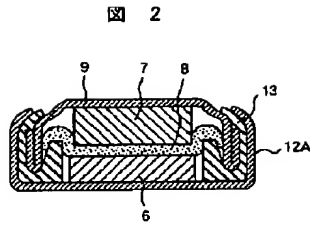
【符号の説明】

6…正極、7…負極、7A…Cu箔、7B…混合層、7C…Ag、7D…炭素粒子、7G…黒鉛、8…セパレーター、9…負極缶。

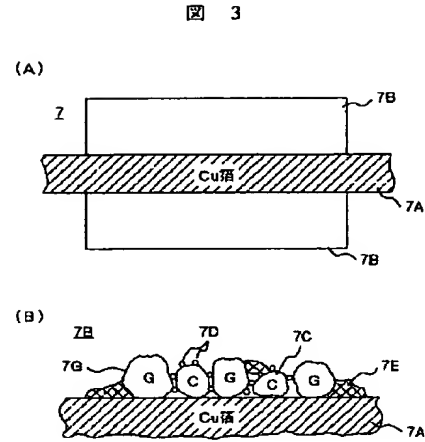
【図1】



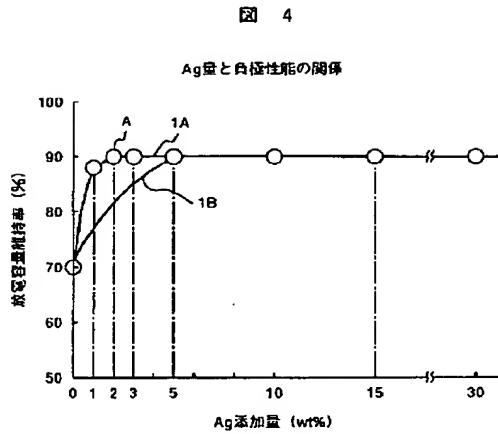
【図2】



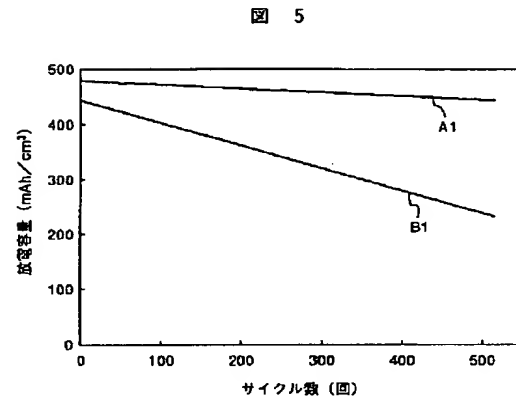
【図3】



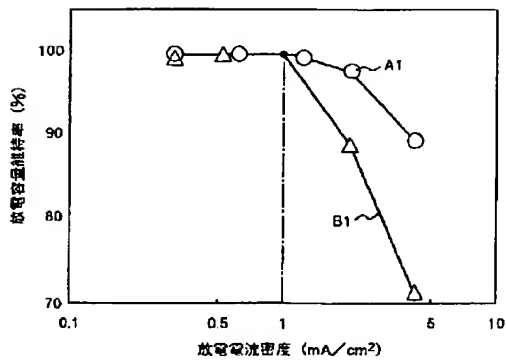
【図4】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成11年7月30日(1999. 7. 30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極および負極と、正負両極間に介在するセバレータと、正負両極及びセバレータ浸漬する電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記負荷は、リチウムと合金を形成する金属を担持した炭素粒子の導電助材とインターカレート、デインターカレートでできる黒鉛との混合系であると共に、金属粒子を担持した炭素粒子の粒径が黒鉛の粒径より小さいことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記負荷は、リチウムと合金を形成する金属を担持した炭素粒子の導電助材と非晶質炭素との混合系であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 請求項1又は2において、導電助材に担持する金属は、Al, Sb, B, Ba, Cd, Ca, Ga, In, Ir, Pd, Pb, Hg, Si, Ag, Sr, Te, Tl及びSnのうち少なくとも一種類を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】 前記炭素粒子の比表面積が $1\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ であり、担持金属炭素粒子の粒径が 500 nm 以下であることを請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】削除

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明の要旨を以下に記述する。即ち、第1の発明は、正極および負極と、正負両極間に介在するセバレータと、正負両極及びセバレータ浸漬する電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記負荷は、リチウムと合金を形成する金属を担持した炭素粒子の導電助材とインターカレート、デインターカレートでできる黒鉛との混合系であると共に、金属粒子を担持した炭素粒子の粒径が黒鉛の粒径より小さいことを特徴とするリチウム二次電池。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】第2の発明の前記負荷は、リチウムと合金を形成する金属を担持した炭素粒子の導電助材と非晶質炭素との混合系であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】第3の発明は、請求項1又は2において、導電助材に担持する金属は、Al, Sb, B, Ba, Cd, Ca, Ga, In, Ir, Pd, Pb, Hg, Si, Ag, Sr, Te, Tl及びSnのうち少なくとも一種類を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】第4の発明は、前記炭素粒子の比表面積が $1\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ であり、担持金属炭素粒子の粒径が 500 nm 以下であることを請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】削除

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】削除

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】削除

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】削除

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】削除

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】削除

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】削除

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】このようにして得られた負荷は、通常用いられる正極、セパレータおよび電解液と組み合わせることにより、最適なリチウム二次電池とすることができ、正極に用いる活性物質としては、一般式 $LiXO_2$ 、又は LiX_2O 、(XはCo, Ni, Mnなぞの遷移金属の一種又は複数種)で表せられる複合酸化物、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $(Ni_{1-x}Co_x)O_2$ 、 $LiMn_2O_4$ なぞのリチウムを含有した複合酸化物、及び $LiMn_2O_4$ 化合物のストイキオ組成に対し、Liが過剰のものが用いられてよく、これに導電剤のカーボンブラックや炭素および結着剤を混合したものをAl箔等の集電体に塗布して正極とする。ここで、ストイキオ組成とは例えば元素Mnを用いた場合、 $Li_{1-x}Mn_xO_2$ であり、ストイキオ組成からずれるということは $Li_{1-x}Mn_{1-x}O_2$ 組成を言う。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】以上の構成によるリチウム二次電池において、炭素負荷をリチウムと合金を形成する金属を担持した炭素粒子の導電助材とLiイオンをインターカレート、デインターカレートできる黒鉛及び非晶質炭素との混合系に改良することにより、(1)放電容量の増大、(2)電気伝導性の向上、(3)出力密度の増大、(4)サイクル特性の向上、(5)組電池における熱分散性の向上、(6)高速放電、(7)担持金属の低減が*

*可能になった。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

【0059】このため、図4の放電容量維持率特性から明らかなようにAgを含まない従来の特性1Bでは5重量(%)以下になると、放電容量維持率が急激に低下して電池として使用できない。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】即ち、図5は本発明のリチウム2次電池の充電放電を行うサイクル数(回)と放電容量(mAh/cm²)との関係を示す特性図である。本発明と従来のリチウム2次電池の負極は、本発明では上述の負荷を使用した、従来例では黒鉛と炭素とを混合したものを使用した。図5の試験条件として充放電速度:1C、充電終止電圧:4.2V、放電終止電圧:2.5Vとして行った。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】

【発明の効果】以上のように本発明により得られた負荷、即ち炭素粒子にリチウムと合金を形成する金属の微細粒子を担持した導電助材と黒鉛と非晶質炭素とを混合して負荷に用いれば、炭素粒子間に金属を介在させることにより、(1)電気伝導性が向上し、充放電反応の速度が向上する。(2)放電容量が大きくなるので、電池の出力密度も当然大きくなる。(3)(1)に付随してサイクル特性も向上し、組電池における熱放散性も向上させることができる。(4)担持金属使用量を低減できる。

【手続補正書】

【提出日】平成11年12月20日(1999.12.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極および負極と、正極と負極との間に介在するセパレータと、正極及び負極とセパレータを浸漬する電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記負極は、リチウムと合金を形成する金属を担持した炭素粒子の導電助材とインターカレート、デインターカレートができる黒鉛との混合系であると共に、金属粒子を担持した炭素粒子の粒径が黒鉛の粒径より小さいことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記負極は、リチウムと合金を形成する金属を担持した炭素粒子の導電助材と非晶質炭素との混合系であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 請求項1又は2において、導電助材に担持する金属は、Al, Sb, B, Ba, Bi, Cd, Ca, Ga, In, Ir, Pd, Pb, Hg, Si, Ag, Sr, Te, Tl及びSnのうち少なくとも一種類を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】 前記炭素粒子の比表面積が $1 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、担持金属粒子の粒径が 500 nm 以下であることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明の要旨を以下に記載する。即ち、第1の発明は、正極および負極と、正極と負極との間に介在するセパレータと、正極及び負極とセパレータを浸漬する電解液とを備え、前記負極は、リチウムと合金を形成する金属を担持した炭素粒子の導電助材とインターカレート、デインターカレートができる黒鉛との混合系であると共に、金属粒子を担持した炭素粒子の粒径が黒鉛の粒径より小さいことを特徴とするリチウム二次電池。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】第2の発明の前記負極は、リチウムと合金を形成する金属を担持した炭素粒子の導電助材と非晶質炭素との混合系であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】第3の発明は、請求項1又は2において、導電助材に担持する金属は、Al, Sb, B, Ba, Bi, Cd, Ca, Ga, In, Ir, Pd, Pb, Hg, Si, Ag, Sr, Te, Tl及びSnのうち少なくとも一種類を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】このようにして得られた負極は、通常用いられる正極、セパレータおよび電解液と組み合わせることにより、最適なリチウム二次電池とすることができる。正極に用いる活物質としては、一般式 LiXO_2 又は LiX_2O_4 (XはCo, Ni, Mnなどの遷移金属の一種又は複数種)で表わされる複合酸化物、例えば LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$, LiMn_2O_4 などのリチウムを含有した複合酸化物、及び $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 化合物のストイキオ組成に対し、Liが過剰のものが用いられてよく、これに導電剤のカーボンブラックや炭素および結着剤を混合したものをAl箔等の集電体に塗布して正極とする。ここで、ストイキオ組成とは例えば元素Mnを用いた場合、Li含有Mnスピネル化合物のストイキオ組成とは $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ であり、ストイキオ組成からずれるということは $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 組成を言う。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】以上の構成によるリチウム二次電池において、炭素負極をリチウムと合金を形成する金属を担持した炭素粒子の導電助材とLiイオンをインターカレート、デインターカレートができる黒鉛及び非晶質炭素との混合系に改良することにより、(1)放電容量の増大、(2)電気伝導性の向上、(3)出力密度の増大、(4)サイクル特性の向上、(5)組電池における熱放散性の向上、(6)高速充放電、(7)担持金属量の低減が可能になった。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】即ち、図5は本発明のリチウム二次電池の充電放電を行うサイクル数(回)と放電容量(mAh/cm^2)との関係を示す特性図である。本発明と従来のリチウム二次電池の負極は、本発明では上述の負極を使用した、従来例では黒鉛と炭素とを混合したものを使用した。図5の試験条件として充放電速度:1C、充電終止電圧:4.2V、放電終止電圧:2.5Vとして行った。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】

【発明の効果】以上のように本発明により得られた負極、即ち炭素粒子にリチウムと合金を形成する金属の微細粒子を担持した導電助材と黒鉛と非晶質炭素とを混合して負極に用いれば、炭素粒子間に金属を介在させることにより、(1)電気伝導性が向上し、充放電反応の速*

度が向上する。(2)放電容量が大きくなるので、電池の出力密度も当然大きくなる。(3)(1)に付随してサイクル特性も向上し、組電池における熱放散性も向上させることができる。(4)担持金属使用量を低減ができる。

フロントページの続き

(72)発明者 金田 潤也

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 村中 廉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

Fターム(参考) 5H029 AK03 AL07 AL12 AL19 AM04
AM05 BJ02 BJ03 BJ14 DJ16
DJ18 EJ04 HJ01 HJ02 HJ05
HJ07 HJ13